

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—18712

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 F 220/06  
6/00  
// (C 08 F 220/06  
220/56 )

識別記号

庁内整理番号  
7308—4 J  
7445—4 J  
7308—4 J

⑬ 公開 昭和59年(1984)1月31日

発明の数 1  
審査請求 有

(全 6 頁)

## ⑭ 乾燥した吸水性樹脂の製造方法

奈良県宇陀郡榛原町萩原128—  
1

⑮ 特 願 昭57—128266

⑯ 発 明 者 富田隆康

⑰ 出 願 昭57(1982)7月21日

大阪市鶴見区諸口町3—1—23

⑱ 発 明 者 蒔田宗治

⑲ 出 願 人 荒川化学工業株式会社

高槻市千代田町1—1—411

大阪市東区平野町1丁目21

⑳ 発 明 者 谷奥勝三

㉑ 代 理 人 弁理士 三枝英二 外2名

## 明 細 書

発明の名称 乾燥した吸水性樹脂の製造方法

特許請求の範囲

① アクリル酸アルカリ金属塩、水混和性ポリビニル単量体、沸点40～150℃の有機溶剤及び水を含有し、之等単量体の濃度が55～80重量%の範囲にある加温水性液に、重合反応開始剤を添加して外部加熱を行なうことなく重合反応を行なわせると共に水分を気化させることを特徴とする乾燥した吸水性樹脂の製造方法。

発明の詳細な説明

本発明は、乾燥した吸水性樹脂の製造方法に関する。

吸水性樹脂は近年、生理用品、衛生用品、保水剤、脱水剤、汚泥凝固剤、増粘剤、結露防止剤さらに各種薬品のリリースコントロール剤などの種々の用途に利用されている。

これら吸水性樹脂としては、澱粉—アクリルニ

トリルグラフト重合体の加水分解物、カルボキシメチルセルロースポリアクリル酸塩架橋物、その他ポリビニルアルコール系、ポリエチレンオキサイド系、ポリアクリロニトリル系などが知られている。かかる吸水性樹脂のうち、澱粉—アクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物は、比較的高い吸水能を有するが、天然高分子である澱粉を使用しているため耐熱性、腐敗分解等に欠点があり、その製造方法も煩雑である。カルボキシメチルセルロース、ポリエチレンオキサイド系及びポリアクリロニトリル系では未だ満足すべき吸水能を有するものは得られていない。従来公知の吸水樹脂の中で、吸水能および品質安定性ともに優れた樹脂として、ポリアクリル酸塩架橋物が有望視されている。

また従来、ポリアクリル酸あるいはアクリル酸塩の重合方法としては、水溶液重合、逆相乳化重合、逆相懸濁重合等の各種方法が知られているが、

之等方法により得られるポリマーは、水溶性であり、之等を有用な吸水性樹脂とするには何らかの方法により架橋しなければならぬ。しかしながら、水溶液重合による場合、加橋剤による変性を重合時又は重合後のいずれに行なつても、得られる反応物は取扱ひ困難な極めて高粘度の水溶液又は吸水ゲル状物となり、之等を所望の吸水性樹脂製品形態（粉末）とするには、上記高粘度水溶液又は吸水ゲル状物から水を除去（乾燥）して固型化させることが不可欠となる。しかるに上記乾燥は、通常の回転式ドラムローラー方式やスプレードライ方式では効率よく行ない難く、しばしば該乾燥工程時にオーバーヒートにより過度の架橋が起つたり、逆に乾燥不十分な場合は架橋密度が低下したりし、所望の含水率、吸水能を有する製品を安定して取得することは非常に困難である。

本発明者らは上記問題を解決する手段として、先にアクリル酸カリウムと水混和性ポリビニル単

量体とを含有し、之等単量体の濃度が55～80重量部の範囲にある加温水溶液に、重合反応開始剤を添加して外部加熱を行なうことなく重合反応を行なわせると共に水分を気化させる吸水性樹脂乾燥固体の製造方法を確立した（特開昭56-171559号）。

上記方法によれば、アクリル酸カリウムと水混和性ポリビニル単量体とを特定濃度の加温水溶液に調製し、これらを重合反応（及び架橋反応）させることによつて、極めて短時間内に充分に重合反応が進行し、しかもこの重合反応の反応熱によつて、反応系内より水分が迅速に気化し、これによつて引き続き何らの乾燥工程を要することなく直接に所望の低含水率の吸水性樹脂乾燥固体を取得できる。これは容易に粉砕することができ、これによつて所望の用途に好適な粉末とすることができ、しかもこの方法は、外部加熱及び乾燥工程の採用によるオーバーヒート等に起因する架橋

度の不均一化やこれによる吸水能の低下等のおそれもなく非常に良好な品質を具備する吸水性の樹脂固体を常に安定して取得できる。

このように上記方法により得られる樹脂の吸水能は優れたものであるが、上記方法及びこれにより得られる樹脂は、尚改良されるべき問題がある。即ち吸水剤として多量の水又は水溶液を瞬間的に処理しようとする場合、上記樹脂はその吸水能もさることながら、その吸水速度が大きいことが要求される。また上記方法において単量体水溶液は、高温側では重合反応が生起し、低温側では凝固するおそれがあり、従つて温度管理を厳密にする必要があつた。特にこの温度管理は、水溶液タンクから重合帯域に至る導管中で問題となる。

本発明は上記先に開発した方法の問題点をも解決した新しい乾燥吸水性樹脂の製法を提供するのである。

即ち本発明は、アクリル酸アルカリ金属塩、水

混和性ポリビニル単量体、沸点40～150℃の有機溶剤及び水とを含有し、之等単量体の濃度が55～80重量部の範囲にある加温水性液に、重合反応開始剤を添加して外部加熱を行なうことなく重合反応を行なわせると共に水分を気化させることを特徴とする乾燥した吸水性樹脂の製造方法に係る。

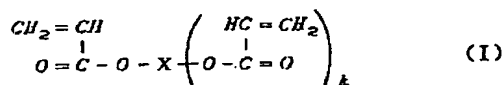
本発明方法は、基本的には先に開発した発明における単量体水溶液に、更に沸点40～150℃の有機溶剤を添加して均一な水性液とし、これを重合反応に供することに基づいて、該水性液の凝固点が上記単量体水溶液に比し10～20℃程度低下し、これによりその温度管理の許容範囲が約3倍以上も広がる。更に上記に用いられる有機溶剤は、重合反応時単量体の重合熱により水と共に急激に蒸発し、この蒸発潜熱は水に比し相当小さいため、重合反応系において発泡剤として機能し、その結果得られる樹脂は多孔性となり、該有機溶

剤を用いない場合に比し、初期の吸水速度を約2～5倍も向上でき、しかも吸水能は変化させない。このように本発明は、先に開発された方法の利点は何ら損うことなく、該方法をより一層改良したものであり、非常に有用なものである。

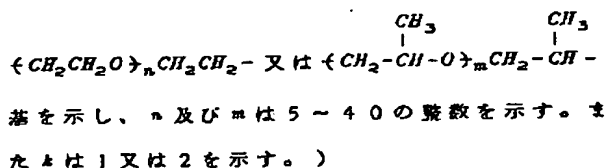
本発明方法においては、まずアクリル酸アルカリ金属塩、水混和ポリビニル単量体、有機溶剤及び水を含む、之等単量体濃度が55～80重量%の範囲にある混合単量体の加温水性液を調製する。該水性液は特にその溶解状態、該単量体の重合反応の容易さ、重合反応時の単量体成分の系外への飛散性等を考慮して慎重に選択されたものである。この単量体水性液は通常アクリル酸、その中和剤であるアルカリ、ポリビニル単量体、水及び有機溶剤を混合溶解することにより容易に調製される。この際若干加熱操作を採用することもできる。上記中和剤としてのアルカリとしては通常のもの例えば水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、

水酸化カリウム、水酸化セシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属の水酸化物もしくは炭酸塩を使用できる。従つて本発明により重合反応されるアクリル酸アルカリ金属塩単量体は、アクリル酸のリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩及びセシウム塩を包含する。上記中和剤は通常アクリル酸を100モル%中和するのに充分な量で用いられるのが望ましいが、特に100%中和する量とする必要はなく、約70%以上が中和される量とすればよく、従つて調製される混合単量体水溶液中には遊離のアクリル酸が約30%までの量で含まれていてもよい。但し上記水溶液中には遊離のアクリル酸が多量に存在する場合、これは重合反応中に系外に飛散損失するおそれがあり、重合率の低下を招く不利がある。中和剤の使用量が多すぎても問題はないが、過剰の中和剤自体何ら重合反応に関与するものではなく無駄である。

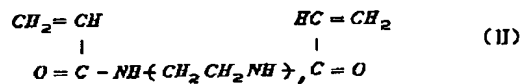
また本発明において用いる水混和性ポリビニル単量体は、これを添加して調製される混合単量体水溶液中に均一に溶解乃至分散される水混和性乃至水溶性を有する必要がある。かかるポリビニル単量体としては、例えばN,N-メチレンビスアクリルアミド、N,N-メチレンビスメタクリルアミドなどのビスアクリルアミド類；下記一般式(I)で表わされるポリアクリル(又はメタクリル)酸エステル類；下記一般式(II)で表わされるジアクリルアミド類等の通常の架橋剤を例示でき、これらのうちで特にN,N-メチレンビスアクリルアミド、N,N-メチレンビスメタクリルアミド等のビスアクリルアミド類は好適である。



(式中Xはエチレン、プロピレン、トリメチレン、ヘキサメチレン、2-ヒドロキシプロピレン、



該一般式(I)の化合物は、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、1,6-ヘキサジオール、グリセリン、ペンタエリスリトール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリオール類とアクリル酸又はメタクリル酸との反応により得られる。



(式中lは2又は3を示す。)

該一般式(II)の化合物は、例えばジエチレントリアミン、トリエチレントトラミンなどのポリアルキレンポリアミン類とアクリル酸との反応によ

り得られる。

上記ポリビニル単量体は、通常調製される混合単量体水溶液中のアクリル酸アルカリ金属塩又は場合によつてはこれと遊離のアクリル酸との合計重量の約0.001～0.3重量％、好ましくは0.005～0.1重量％の範囲で有利に用いられ、これにより目的とする吸水能に優れたポリアクリル酸塩架橋物の乾燥固体を取得できる。上記使用量があまり多すぎる場合は、得られる重合体は、その吸水時のゲル強度が過大となり吸水性が低下し、また少なすぎる場合は、逆にゲル強度の小さいゲル状の重合体を得られ、これも吸水性が低く、いずれも好ましくない。

本発明で使用する沸点40～150℃の有機溶剤としては、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、ベンゼン、トルエン、テトラヒドロフラン等が挙

げられ、これらは2種以上併用してもよい。該有機溶剤の使用量は、前記単量体に対して0.5～1.5重量％好ましくは1～10重量％とするのがよい。該使用量が0.5重量％未満では発泡作用及び単量体溶液の凝固点降下が少なく、逆に1.5重量％より多く使用すると初期吸水速度は大きくなつても樹脂の吸水能が低下することもあり、更にモノマーが析出する場合もあり好ましくない。前述の如く有機溶剤の沸点は、モノマー溶液が予め加温されること及び水と共に蒸発することから特に55～120℃の範囲とするのが好ましい。

本発明では、上記アクリル酸アルカリ金属塩（又は場合によつてはこれと遊離アクリル酸と）及びポリビニル単量体の濃度を55～80重量％、より好ましくは65～75重量％とすることが重要であり、この範囲の濃度の水性液を加温して用いることにより、始めて所期の目的を達成できる。上記混合単量体濃度が55重量％に満たない場合

は、目的とする低含水率の乾燥固体は得られず、得られる重合体は引き続き煩雑でしかも製品コストを上昇させ、また製品品質を低下させるおそれのある乾燥工程を経なければ、用途に応じた粉末形態とすることができない。また上記単量体濃度を80重量％を超える濃度とすることは、該単量体の溶解度の点からも困難であり、実用的でない。

次いで本発明では上記により調製された混合単量体の水性液を予め加温後、これに重合反応開始剤を添加して重合反応（及び架橋反応）を開始させる。ここで加温条件は、重合反応開始剤の添加により重合反応が開始されることを前提として特に制限はないが、通常約50～85℃で、好ましくは約60～75℃程度とすればよい。また重合反応開始剤としては、従来よりポリアクリル酸塩の製造に利用されることの知られている各種のものをいずれも使用できる。その具体例としては例えばアルカリ金属の亜硫酸塩もしくは重亜硫酸塩、

亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸アンモニウム等の還元剤と、アルカリ金属の過硫酸塩、過硫酸アンモニウム等の開始剤との組み合わせよりなるレドツクス系開始剤やアソビスイソブチロニトリル、4-tert-ブチルアソ-4'-シアノ吉草酸、4,4'-アソビス（4-シアノ吉草酸）、2,2'-アソビス（2-アミジノプロパン）硫酸塩等の所謂アソ系開始剤等或は之等の二種以上の組み合わせを適宜選択使用できる。かかる重合開始剤の使用量は、通常のそれと特に異ならず、通常固型分重量が単量体とするアクリル酸塩（又はこれとアクリル酸）及びポリビニル単量体の合計重量の0.1～10重量％程度、より好ましくは0.5～5重量％程度とするのがよい。また上記重合反応開始剤の種類及び使用量によつては、これと共にイソプロピルアルコールやアルキルメルカプタン等の通常の連鎖移動剤を併用して、生成するポリアクリル酸塩の分子量を調節することができる。

上記混合単量体加温水性液への重合反応開始剤の添加により、外部加熱を何ら行なわずとも本発明の重合反応及び水分と有機溶剤の気化が行なわれる。上記重合反応開始剤の添加による重合反応及び水分と有機溶剤の気化は、より有利には、混合単量体加温水性液に重合反応開始剤又はその水溶液の所定量を添加混合し、この混合液を移動するベルト上に流下延展させることにより実施される。重合反応開始剤を水溶液の形態で用いる場合、得られる混合液中のアクリル酸塩濃度が前述した55～80重量%の範囲を下回らないようにしなければならない。また上記ベルト上への混合液の流下に当つては、該ベルトの混合液流下部分に更に重合反応開始剤を配置しておくこともできる。

上記混合単量体加温水性液への重合反応開始剤の添加混合によれば、混合後極めて速やかに重合反応が開始され、短時間に、通常約30秒から10分程度で反応は完結する。しかもこの反応は発熱

反応であり、反応系はこの重合熱により速やかに約100～130℃程度に上昇し、これによつて系内の水分及び有機溶剤は、外部より他に何ら加熱等を行なわずとも急速に気化蒸発し、所望の低含水率の重合体(乾燥固体)が収得される。得られる重合体の含水率は、反応条件等により若干異なるが通常約15%以下、より好ましくは約10%以下であり、これは引き続き何らの乾燥工程を要することなく、単に常法に従い粉砕等を行なうのみで所望の粉末製品とすることができる。

かくして得られる重合体乾燥固体は、これを引き続き通常の粉砕機等を用いて容易に粉末化することができ、かくして得られる粉末は、優れた吸水能を有し、例えば生理用品、紙おむつ、使い捨てぞりきん等の衛生用品や農林園芸関係の保水剤、諸工業用脱水剤、汚泥凝固剤、増粘剤、建材の結露防止剤、更に各種薬剤のリリースコントロール剤等の各種用途に利用できる。

以下本発明を更に詳しく説明するため実施例を挙げる。

#### 実施例1～4

アクリル酸72.1gを脱イオン水18.0g、固形水酸化カリウム(含水率4%)40.9g及び第1表に記載の各種溶剤5.2g(対モノマー5%に相当)を混合し75℃に加熱しておく。このモノマー水性液及び2,2'-アソビス(2-アミジノラロパン)塩酸塩の10%水溶液4.0gを混合し、ただちにエンドレスの移動ベルト上に厚さ5mmに流下延展させる。約15秒後重合反応が始まり約30秒で完結した。その間の最高温度はいずれも130～135℃であつた。

かくしてポリアクリル酸カリウム架橋物の乾燥した帯状物を得た。これを粉砕して20～100メッシュの粉末とした。いずれも含水率は4～6%であつた。

これらの粉末各0.1gを精秤し、脱イオン水ま

たは1%食塩水に10秒、30秒及び15分間浸漬後の吸水能を測定した。結果を第1表に示す。また第1表には比較のため、上記実施例において何ら有機溶剤を用いず、脱イオン水のみ(23.2g使用)で調製したモノマー水溶液を同様に重合反応させて得た乾燥固体の粉末についての測定結果を併記する。

第 1 表

実施例	1	2	3	4	比較
有機溶剤	アセトン	エタノール	ベンゼン	テトラヒドロフラン	— (水のみ)
吸水能(倍)					
1%食塩水					
10秒	73	68	70	76	54
30秒	83	82	85	85	75
15分	97	93	94	96	96
脱イオン水					
10秒	620	690	600	690	300
30秒	900	910	880	920	750
15分	960	980	900	980	920

## 実施例 5 ~ 7

実施例 1 においてアセトン 5.2 g に代えメタノールを対モノマーで夫々 3, 5 及び 10 重量部に相当する量で用い、脱イオン水を夫々上記メタノールとの合計量で 23.2 g となるように変化させ、同様にして吸水性樹脂固体を得た。その含水率及び之等を夫々同様にして粉末とし、1 g 食塩水及び脱イオン水に所定時間浸漬後調べた吸水能を第 2 表に示す。尚第 2 表には、上記においてメタノールを用いず、脱イオン水 23.2 g のみを用いた場合の樹脂固体についての同一試験結果を併記する。

第 2 表

例 底	実施例 5	実施例 6	実施例 7	( 比較 )
有機溶剤使用量 (対モノマー)	3	5	7	0
生成樹脂の含水率	7.2	6.0	2.1	10.2
吸 水 能 (倍)				

例 底	実施例 5	実施例 6	実施例 7	( 比較 )
1 g 食塩水				
5 秒	50	58	65	32
10 "	64	71	75	54
15 "	71	77	79	61
20 "	75	80	82	67
40 "	85	87	88	80
60 "	90	90	91	88
15 分	97	93	94	96
脱イオン水				
5 秒	250	420	570	140
10 "	420	650	760	300
15 "	590	740	830	410
20 "	660	790	850	560
40 "	880	900	890	850
60 "	920	910	890	900
15 分	930	910	890	920

( 以 上 )

代理人 弁理士 三 枝 英 二

